

대두유에 있어서 항산화제 종류에 따른 항산화력의 비교

윤수홍·김종원

효성여자대학교 약학대학

(1988년 1월 5일 접수)

Antioxidative Effects of various Antioxidants on the Soybean Oil

Soo-Hong Yoon and Jong-Won Kim

College of pharmacy, Hyosung Women's University, Hayang, 713-900, Korea

(Received January 5, 1988)

Abstract

The natural antioxidants such as α -tocopherol, NDGA, propyl gallate and sesamol, and synthetic antioxidants, BHA were used to compare antioxidative effects of those antioxidants from the physico-chemical properties and fatty acid composition changes in the soybean oil during storage. The oils were stored at 25°C for 2 weeks after heat treatment. Natural antioxidants were less effective than BHA but effect of α -tocopherol was very similar to that of BHA. The order of antioxidative effect was BHA, α -tocopherol, NDGA propyl gallate and sesamol. The relative contents of linoleic acid and linolenic acid was decreased as the degree of oxidative rancidity was increased, whereas content of oleic acid and palmitic acid was increased. The content of linoleic acid and linolenic acid did not decreased by addition of BHA and α -tocopherol.

서 론

식용유지는 열량원으로 뿐만 아니라 필수지방산 및 지용성 vitamin 공급원으로서 영양학적으로 중요한 식품중의 하나이지만^{1,2)} 열, 공기, 수분, 금속, 빛 등에 의하여 산화, 중합되어 풍미가 떨어지고 aldehyde류, alcohol류, Ketone류 및 산화중합물이 생성되어 인체에 유해작용을 일으킨다.^{3~6)} 따라서 유지의 저장기간을 연장하고 식품학적 가치를 높이기 위하여 항산화제의 사용이 불가피하다.

현재 국내에서 허용된 항산화제로는 BHA(butyl

hydroxy anisol)와 BHT(dibutyl hydroxy toluen)으로써 이들은 다른 항산화제에 비하여 가열 가공식품에의 효력 이행성이 높으며 장기보존 식품에도 유효하다.⁷⁾ 그러나 BHA와 BHT는 인공합성품으로써 다량투여 및 연용시에는 간장의 인지질, 혈액효소, catalase, peroxidase, cholinesterase 등을 감소시키는 것으로 알려져 있으며^{8~10)} 특히 BHT에 의한 돌연변이원성이 보고됨으로써 그 사용이 기피되고 있어⁷⁾ 천연 항산화제인 tocopherol, propyl gallate, butyl gallate, nordihydroguaiaretic acid(NDGA), ascorbic acid 등이 대체 항산화제로서 연구되고 있

다.^{11,12)}

본 연구에서는 합성 항산화제인 BHA와 천연 항산화제인 α -tocopherol, propyl gallate, NDGA, sesamol의 항산화력을 비교하기 위하여 식용유를 튀김조리 온도에서 가열 후 2주간 보존할 때 일어나는 산패 정도를 화학적, 물리적 방법에 의해 조사하였으며 지방산조성을 검색하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용한 식용유는 100% 정제 대두유(제일제당 백설표)로써 제조 후 5일 이내의 것을 사용하였으며 항산화제로서는 BHA(東京化學, 98%), DL- α -tocopherol (Junsei Chem, 99%), NDGA (Fluka AG, Chem, 97%), propyl gallate (Sigma Chem, 99%) 및 sesamol (Fluka AG, Chem, 98%)을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 화학적 변화 측정¹³⁾

정제 대두유 100ml를 200ml 삼각 flask에 넣고 항산화제의 농도를 0.01, 0.02, 0.03 및 0.04%로 하여 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 30분간 가열한 후 실온에서 2주간 보존하여 산가, 과산화물가 및 carbonyl가를 구하였다.

2) 물리적 변화 측정^{14,15)}

점도(viscosity), 비중(specific gravity), 굴절율(refractive index)을 측정하였다.

3) 지방산의 분석 및 정량^{16,17)}

검체를 sulfuric acid : benzene : methanol (1 : 30 : 90) 혼액으로 methylation 시켜서 gas chromatography용 분석시료로 사용하였으며 이때 검체는 항산화제의 농도를 0.02%로 처리하여 실온에서 2주간 보존한 것이다.

측정조건은 Table 1과 같으며 각 지방산의 함량은 peak의 면적을 반치폭법으로 구하여 구성 지방산의 비로 산출하였다.

Table 1. Operating conditions of gas chromatography.

Instrument	GC HITACHI MODEL
Column support	20%DEGS (Diethylene Glycol Succinate)
Column length	2mx 3mm glass column
Column temp.	180°C
Injection temp.	250°C
Detector temp.	250°C
Carrier gas	N ² (30ml/min)
Chart speed	10mm/min
Attenuation	10 ₂ × 5

결과 및 고찰

1. 화학적 변화

유지의 산패는 저장기간중 유지내의 수분함량, 금속류의 존재유무, 광선의 조사유무, 특히 산소와의 접촉상태와 가열 온도에 따라 크게 영향을 받으며 산패가 진행됨에 따라 유지는 화학적으로 산가, 과산화물가 및 carbonyl가가 상승하게 된다.

산가는 glyceride에 ester결합한 지방산의 분해 정도를 나타내는 것으로 분해 자체가 산패를 뜻함과 동시에 분해됨으로서 자동산화 등, 2차적인 산화가 일어남으로 유지의 산도를 측정하는 기준이 되며, 과산화물가는 유지가 분해되어 생성된 지방산의 과산화물로서 이것은 쉽게 분해되어 aldehyde, ketone 및 alcohol류 등의 휘발성 유독물질 생성의 기본물로서 산패를 측정하는 중요한 요인이라 할 수 있다.

Fig. 1~3은 정제 대두유에 항산화제의 종류와 농도를 달리 처리하여 2주간 저장한 후 산가, 과산화물가 및 carbonyl가를 조사한 결과이다.

합성 항산화제인 BHA는 천연 항산화제에 비하여 산가, 과산화물가 및 carbonyl가가 낮게 나타나 가장 우수한 항산화력을 보였으며 천연 항산화제 중에서는 α -tocopherol, NDGA, propyl gallate, sesamol의 순으로 항산화력이 우수하였다. 특히 α -tocopherol은 다소 차이는 있지만 BHA와 유사한 경향을 보였다. 농도의 증가에 따른 산가, 과산화물가 및 carbonyl가의 감소는 BHA, α -tocopherol 및 NDGA는 다소 현저하였지만 propyl gallate와 sesa-

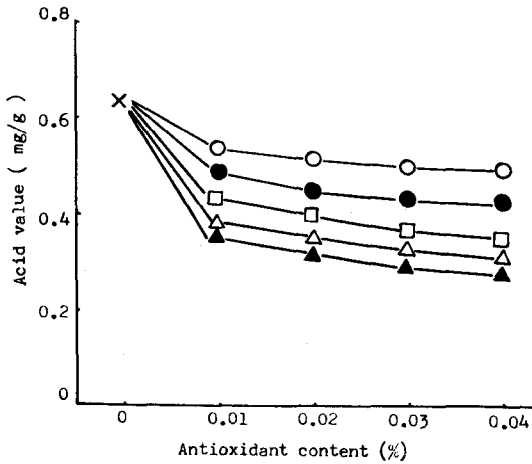


Fig. 1. Changes in acid value of soybean oil by antioxidant treatment.

-○-, propyl gallate; -▲-, BHA;
 -△-, tocopherol; -□-, NDGA;
 -x-, control; -○-, sesamol.

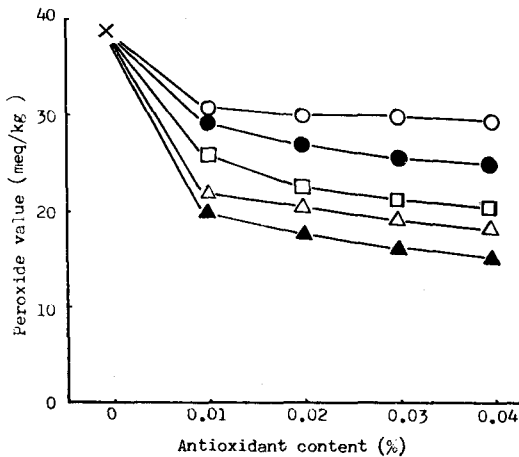


Fig. 2. Changes in peroxide value of soybean oil by antioxidant treatment.

-○-, propyl gallate, -▲-, BHA;
 -△-, tocopherol; -□-, NDGA;
 -x-, control; -○-, sesamol.

mol 은 0.02 % 이상의 농도에서 큰 차이를 나타내지 않았다.

2. 물리적 변화

유지는 산화에 의하여 -c-c- 중합체가 형성되어

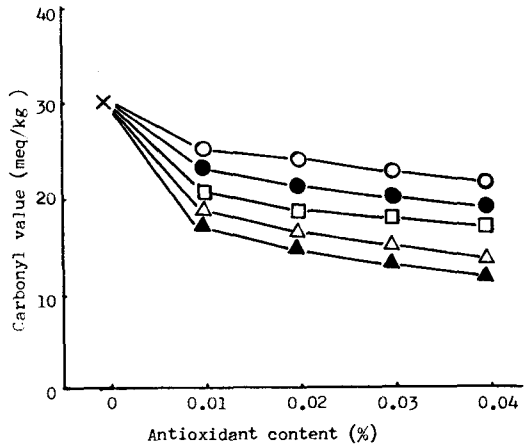


Fig. 3. Changes in carbonyl value of soybean oil by antioxidant treatment.

-○-, propyl gallate; -▲-, BHA;
 -△-, tocopherol; -□-, NDGA;
 -x-, control; -○-, sesamol.

점도와 비중이 상승하는데¹⁸⁾ 이는 고분자화합물이 증가하는 것을 나타냄과 동시에 요오드가 감소되는 것과 관련이 있다.

Table 2~4는 정제 대두유에 항산화제를 처리하여 2주간 보존한 후 산화중합체의 생성정도를 알아보기 위하여 점도, 비중 및 굴절율을 조사한 결과이다.

대두유의 산화중합체 생성이 억제되는 정도는 BHA, α-tocopherol, NDGA, propyl gallate, sesamol 의 순으로 나타났으며, 특히 α-tocopherol 은 합성 항산화제인 BHA의 효과와 근접하였고 농도가 0.01%에서 0.04%로 증가됨에 따라서 더욱 현저한 효과를 나타내었으며, 굴절율도 점도와 점도와 비중의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

3. 지방산조성의 변화

유지의 산화는 불포화지방산을 감소시키고 포화지방산을 증가시키는데^{19,20)} 대두유의 주요 지방산은 linolenic acid, linoleic acid, oleic acid로 불포화지방산이 85%를 차지하고¹¹⁾ 포화지방산으로는 palmitic acid가 있다.

Table 5는 항산화제에 의한 불포화지방산의 감소

Table 2. Changes in viscosity of soybean oil by antioxidant treatment

Antioxidants	Antioxidant content (%)		
	0.01	0.02	0.04
BHA	62.71	60.07	58.04
Tocopherol	63.10	61.98	60.23
NDGA	64.68	62.83	61.17
Propyl gallate	65.54	63.38	62.09
Sesamol	66.32	65.06	63.28

※ Control : 68.24

Table 3. Changes in specific gravity of soybean oil by antioxidant treatment

Antioxidants	Antioxidant content (%)		
	0.01	0.02	0.04
BHA	0.926	0.925	0.923
Tocopherol	0.931	0.930	0.928
NDGA	0.934	0.933	0.931
Propyl gallate	0.937	0.935	0.933
Sesamol	0.939	0.938	0.937

※ Control : 0.943

Table 4. Changes in refractive index of soybean oil by antioxidant treatment

Antioxidants	Antioxidant content (%)		
	0.01	0.02	0.04
BHA	1.4761	1.4756	1.4750
Tocopherol	1.4765	1.4760	1.4760
NDGA	1.4775	1.4770	1.4768
Propyl gallate	1.4776	1.4775	1.4768
Sesamol	1.4778	1.4775	1.4770

※ Control : 1.4783

Table 5. Fatty acid composition of soybean oil treated with various antioxidants (%)

Fatty acid	Antioxidants					
	BHA	Tocopherol	NDGA	Propyl gallate	Sesamol	Control
Palmitic acid	11.98	12.03	12.42	12.91	13.32	13.71
Oleic acid	23.31	23.79	24.22	24.66	25.06	25.64
Linoleic acid	52.01	52.69	52.33	50.79	50.03	49.76
Linolenic acid	8.41	8.23	8.01	7.98	7.80	7.61

억제효과를 보기 위하여 산패에 따른 지방산의 상대적 함량비를 나타낸 결과이다.

Linolenic acid와 linoleic acid의 산화분해 억제효과를 BHA와 α -tocopherol이 매우 우수하였다.

산패과정 중 palmitic acid와 oleic acid의 상대적 함량의 증가는 포화지방산인 palmitic acid와 불포화도가 낮은 oleic acid의 경우 큰 변화를 일으키지 않기 때문으로 사료되었다.

요 약

합성 항산화제인 BHA와 천연 항산화제인 α -tocopherol, NDGA, propyl gallate, sesamol 등의 항산화력을 비교하기 위하여 식용 대두유에 이들 항산화제를 첨가하여 가열처리한 후 2주간 보존할 때 일어나는 물리화학적 변화와 지방산 조성의 변화를 조사하였다.

항산화력은 BHA > α -tocopherol > propyl gallate > sesamol의 순으로 BHA에 비하여 천연 항산화제가 다소 떨어졌지만 α -tocopherol의 경우는 BHA에 크게 뒤지지 않는 우수한 항산화력을 나타내었다.

Gas chromatography에 의한 지방산 분석의 결과 산패가 진행될수록 불포화도가 높은 linolenic acid와 linoleic acid의 상대적 함량은 감소하고 oleic acid와 palmitic acid의 함량은 증가하였으며 BHA와 α -tocopherol을 첨가한 경우 linolenic acid와 linoleic acid 함량의 감소가 현저하게 억제되었다.

참 고 문 헌

1. Day, H.G. and Levin, E.: *Science* **101**, 438-539 (1945).
2. Kalvin, G. J., Hill, D.G., Branian, H.D. and Gray, J.A.: *Poultry Sci.*, **35**, 1315-1326 (1945).
3. Kenautou, C.B., Willur, K.H. and Berheim, F.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 33 (1955).
4. Arya, S.S., Romanijam, S. and Vigaraghavan, P.K.: *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **46**, 8 (1939).
5. 岡田安司, 石田 一: *日本食品工業學會誌*, **15** (4), 140 (1968).
6. 장현기, 성낙응: *한국식품과학회지* **4**(1), 19 (1972).
7. 新村壽夫: *食品添加物の生化学と安全性*, 192-209 (1979).
8. Hodge, W.D., Fassett, D.W., Maynard, E. A., Downs, W.L. and Coye, R. D., Jr.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **6**, 512 (1964).
9. Wilder, O.H.M., Ostby, P.C. and Gregoey, B. A.: *J. Agr. Food Chem.*, **8**, 504 (1960).
10. Day, A. J., and Brown, W.D., Johnson, A. R.: *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, **37**, 295 (1959).
11. D.F. Buck, Eastman Chemical Products Inc., Kingsport, T.N.: *J. Am. Oil Chem. Soc. March*, 275 (1981).
12. 김홍열, 김동훈: *한국식품과학회지*, **4**(4) (1972).
13. 한국식품공업협회: *식품의 규격 및 기준*, 61-63 (1983).
14. 高分子學會會編: *高分子科學實驗法*, 179-185 (1981).
15. 대한약전 제 4 개정: 1122-1123.
16. Urakami, C., Oka, S. and Han, J. S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**(8), (1976).
17. Alonzo, D. Kozarek, W. J. and Wharton, H. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **March**, 215-216 (1981).
18. 이성우, 김광수, 김순동: *삼교식품화학*, 수학사, 서울, 88 (1987).
19. 최홍식, 권태완: *한국식품과학회지*, **5**(1), 36-41 (1973).
20. 장유경, 이정원, 김택제: *한국식품과학회지*, **10**(2), 112-118 (1978).